

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295359

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 04-097716

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1992

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO
KUWABARA MASATO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the objective element which can emit blue light and has a good stability and a long life by using a specific stilbene deriv. as a luminescent material to be contained in a luminescent layer.

CONSTITUTION: A luminescent layer contg. a compd. of the formula (wherein X is oxygen or sulfur; R1 and R2 are each H, a 1-12C alkyl, alkoxy, 6-14C aryl, aryloxy, or a heterocyclic group; and m and n are each 1-4) as a luminescent material is formed between a pair of electrodes of which at least one is transparent or translucent, giving the element. Examples of the compd. are 4,4'-bis(benzoxazol-2-yl)stilbene and 4,4'-bis(5-methylbenzoxazol-2-yl)stilbene. The compd. may be used by dispersing it in a high-molecular compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295359

(43) 公開日 平成5年 (1993) 11月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4H		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-97716	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成4年 (1992) 4月17日	(72) 発明者	大西 敏博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72) 発明者	桑原 真人 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74) 代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

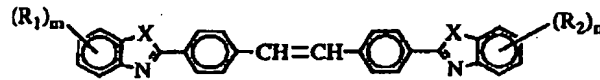
【目的】 青色系統の光を発光する長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 少なくとも一方が透明である一対の電極間に発光材料として4, 4'-ビス (ベンゾキサゾール) スチルベン系化合物を用いた発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光材料を含む発光層を有する有機エ



(式中Xは酸素または硫黄、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数6～14のアリール基またはアリールオキシ基、複素環化合物基で示される基を示す。m、nはそれぞれ独立に1～4の整数であり、mが複数の場合、R₁はそれぞれ同一または異なっているもよく、またnが複数の場合、R₂はそれぞれ同一または異なっているもよい。)で表される化合物から選ばれた少なくとも一種以上の化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 請求項1の化1で示される化合物を含む発光層と電荷輸送材料を含む電荷輸送層を有する請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が請求項1の化1で示される化合物と電荷輸送材料との混合物からなるものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 発光層が高分子化合物に請求項1の化1で示される化合物または該化合物と電荷輸送材料を分散させたものである請求項1～3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

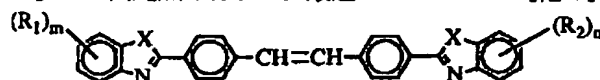
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色系統の光の発光が可能な有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 無機エレクトロルミネッセンス素子(無機EL素子)は、従来、例えばバックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置等に用いられているが、発光させるのに200V以上の高電圧の交流が必要であった。また輝度や耐久性においても不十分であるなどの多くの問題点を有する。最近、Ta



(式中Xは酸素または硫黄、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数6～14のアリール基またはアリールオキシ基、複素環化合物基で示される基を示す。m、nはそれぞれ独立に1～4の整数であり、mが複数の場合、R₁はそれぞれ同一または異なっているもよく、またnが複数の場合、R₂はそれぞれ同一または異なっているもよい。)で表される化合物から選ばれた少なくとも一種以

2

クトロルミネッセンス素子において、該発光材料として、下記化1、

【化1】

ngらには有機蛍光色素を発光層とし、それにトリフェニルジアンミン誘導体よりなる電荷輸送層を積層した二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)を作製し、低電圧直流駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた(特開昭59-194393号公報)。有機EL素子は無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度、加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている[ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.) 27巻、L269(1988)]、[ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.) 第65巻、3610頁(1989)]。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これまで報告されてきた有機EL素子は高輝度ではあるが、青色系統の発光素子では他の色の素子に比べ輝度が低いことや、寿命が短いという問題がある。その理由としては発光材料が発光層中で結晶化し、輝度が低下するためと言われている。そのため結晶化しにくい青色系統の発光材料が求められていた。本発明の目的は青色系統の光を発光する長寿命の有機EL素子を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の実情に鑑み、鋭意検討の結果見出されたもので、すなわち、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光材料を含む発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光材料として下記化2

【0005】

【化2】

上の化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。以下、本発明の有機EL素子について詳細に説明する。

【0006】 本発明の有機EL素子に用いられる発光材料としての上記化2で表されるは化合物について説明すると、前記したようにXは酸素または硫黄を示し、特に酸素のものが好ましい。R₁、R₂は、それぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ

基、炭素数6～14のアルキル基またはアリールオキシ基、複素環化合物基およびそれらの誘導体である。m、nはそれぞれ独立に1から4の数字を現す。mが2以上のときは複数個のR₁はそれぞれ同一でも異なってもよく、nが2以上のときは複数個のR₂はそれぞれ同一でも異なってもよいし、上記したR₁、R₂基から任意のものを選ぶことができる。ここで、炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル（これらは異性体を含む）などであり、メチル、エチルが好ましい。または炭素数1～12のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ（これらは異性体を含む）などであり、メトキシ、エトキシが好ましい。アリール基としてはフェニル基、4-C₁～C₆アルキルフェニル基、4-C₁～C₆アルコキシフェニル基、1-ナフタレン基、2-ナフタレン基、アリールオキシ基としてはフェノキシ基、4-C₁～C₆アルキルフェノキシ基が例示される。複素環化合物基としてはチオフェン-2-イル、ピリジン-2-イル基、ピリジン-3-イル基、ピリジン-4-イル基が例示される。

【0007】上記化合物の具体例としては、4, 4'-ビス(ベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(5-メチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(5-エチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(5-tert-ブチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾキサゾール-2-イル)-4'-(5-メチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾキサゾール-2-イル)-4'-(5-tert-ブチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-4'-(5-メチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-4'-(5-エチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-4'-(5-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(ベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(5-メチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(5-エチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4, 4'-ビス(5-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-4'-(5-メチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-4'-(5-エチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-4'-(5-tert-ブチルベンゾキサゾール-2-イル) スチルベン、4-(ベンゾキサゾール-2-イル)-4'-(5-メチルベンゾチアゾール-2-イル) スチルベ

ン、4-(ベンゾキサゾール-2-イル)-4'-(5-エチルベンゾチアゾール-2-イル)スチルベン、4-(ベンゾキサゾール-2-イル)-4'-(5-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-イル)スチルベンなどが例示される。

【0008】上記化合物の合成については、公知の方法、例えば特公昭45-771号公報、特開昭56-118461号公報に記載の方法で合成することができる。

10 【0009】前記化2で示される化合物を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、昇華精製等の純化をすることが望ましい。

【0010】上記化2で示される化合物を含む発光層は、真空蒸着法、真空蒸着重合法あるいは該化合物を溶媒に溶かした溶液のスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法による塗布法、LB法などの公知の薄膜形成法で形成することができる。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30～300℃、好ましくは60～200℃の温度で熱処理することが望ましい。膜厚の微妙な制御を行うという点では、真空蒸着法を用いることが好ましい。

【0011】また、本発明において発光層は化2で示される化合物を既知の高分子を媒体としてこれに分散した層として用いることも含まれる。高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送性を極度に阻害しないものが好ましく、例えば、ポリ(N-ビニルカルbazol) 及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン) 及びその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン) 及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ならびにポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン及びポリ塩化ビニル等のビニル系重合体、ポリエーテルスルホンなどが例示される。なお、ここでポリ(N-ビニルカルbazol)、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン) 及びその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン) 及びその誘導体は電荷輸送性化合物としての作用も有する。

【0012】高分子媒体との混合層の形成は高分子および該化合物を溶液状態または熔融状態で混合し、該化合物を分散させた後、上記の薄膜形成法を用いて行うことができる。この場合、高分子に分散させる該化合物の量に特に制限はないが、高分子100重量部に対して通常0.001~100重量部、好ましくは0.01~70重量部である。

【0013】なお、上記ポリ（p-フェニレンビニレ
50 ン）及びその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレ

ン) 及びその誘導体等の前駆体高分子を使用した場合は溶液状態で該化合物と混合後、不活性雰囲気下、30～300℃、好ましくは60～200℃の温度で熱処理を行い、高分子に変換させる。

【0014】本発明においては上記発光層の他、電荷輸送材料よりなる電荷輸送層を設けてもよく、また上記発光材料と該電荷輸送材料との混合物の層を発光層としてもよい。なお、ここで電荷輸送材料は断らない限り正孔輸送材料および電子輸送材料の総称を意味する。使用される電荷輸送材料としては特に限定されず、例えば、トリフェニルジアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、アントラキノジメタン誘導体など公知の電荷輸送材料を用いることができる。具体的には、例えば特開平2-209988号公報、同3-37992号公報に記載されているもの等が使用可能である。

【0015】また、特開平3-273087号明細書に記載の共役鎖長の長いポリアニリン、ポリ(2,5-エニレンビニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン)などの共役系高分子電荷輸送材料なども用いることができる。

【0016】これら電荷輸送材料は公知の方法、例えば真空蒸着法、真空蒸着重合法、あるいは溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、LB法等の薄膜形成法を化合物に応じて適宜採用することにより電荷輸送層を形成することができる。電荷輸送材料が高分子化合物でない場合、膜厚の微妙な制御を行うという点では、真空蒸着法を用いることが好ましい。また、電荷輸送材料を前記発光材料と同様に高分子に分散させた層とすることもできる。

【0017】更に上記発光材料と電荷輸送性材料との混合層を発光層とする場合、発光材料と電荷輸送性材料の混合比は特に限定されないが、好ましくは0.1:100～1:1(重量)の範囲である。混合層の形成は上記と同様な手法が適用できる。

【0018】また、本発明においては上記発光材料と電荷輸送性材料を既知の高分子を媒体とし、これに分散した層として用いることも可能である。発光材料と電荷輸送性材料の混合比は特に限定されないが、好ましくは0.1:100～1:1(重量)の範囲であり、高分子とこれら材料の和の比も特に限定されないが、好ましくは100:0.01～1:3(重量)の範囲である。この場合、使用の高分子化合物は前述のもので可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。具体的にはポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-エニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメチルアクリレー

ト、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルホン、ポリシロキサンなどが例示される。この混合層の形成は上記と同様な手法が採用できる。

【0019】また、上記混合層を一層のみで使用するができるが、必要に応じて陽極と該混合層の間に正孔輸送材料の層および/または該混合層と陰極の間に電子輸送性材料の層を設けてもよい。

【0020】本発明の有機EL素子の代表的な構造について以下に述べる。素子の構造としては、これまで述べた陽極/正孔輸送層/発光層/陰極(／は層を積層したことを示す)、あるいは陽極/電荷輸送材料(正孔輸送材料または電子輸送材料)・発光材料の混合層/陰極の構造以外に、発光層と陰極との間に電子輸送層を有する組み合わせの構造をとることもできる。例えば、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造である。また陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層(特願平2-267870号明細書に記載)を有する組み合わせの構造をとることもできる。例えば、陽極/導電性高分子/正孔輸送層/発光層/陰極の構造、陽極/導電性高分子/電荷輸送材料(正孔輸送材料または電子輸送材料)・発光材料の混合層/陰極の構造、陽極/導電性高分子/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。これらの中で好ましい素子構造は、陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/陰極、および陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造である。

【0021】以下、有機EL素子の作製について陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の構造のものを例にとりて作製法を以下に述べる。ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明電極を形成し、これを陽極とする。電極の材料としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【0022】次いで前記の正孔輸送層を設けるが、膜厚としては0.5nm～10μm、好ましくは1nm～1μmである。電流密度を上げて発光輝度を上げるためには2～200nmの範囲が好ましい。また、後述の発光層と陰極の間に電子輸送層を設ける場合もその厚みは同様な範囲である。

【0023】次に正孔輸送層の上に発光層を設けるが、発光層の膜厚は少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、発光層の膜厚は0.5nm～10μm、好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは5～200nmであ

る。なお、正孔輸送性材料または電子輸送材料と発光材料との混合層の場合もこの範囲が好ましい。

【0024】次いで、発光層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Mg-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては公知の真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【0025】上記のようにして本発明の有機EL素子を作製することができるが、別の構造のものについても同様な方法で作製が可能である。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】実施例1

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に発光材料として4, 4'-ビス(5-メチルベンゾキサゾール-2-イル)スチルベンを80nmの厚みに蒸着し、その上に陰極としてマグネシウム・銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 4×10^{-6} Torr以下であった。この素子に電圧18Vを印加したところ、青緑色のEL発光が観察された。得られた素子を窒素ガス中で10日間保存したが有機膜の白濁等の変化は見られなかった。

【0028】実施例2

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送材料として4, 4'-ビス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ピフェニルを50nm蒸着し、その上に発光材料として4, 4'-ビス(5-メチルベンゾキサゾール-2-イル)スチルベンを10nmの厚みに蒸着し、その上に電子輸送材料としてトリス(8-キノリノール)アルミニウムを40nm、その上に陰極としてマグネシウム・銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nmの厚みに蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度は

すべて 4×10^{-6} Torr以下であった。この素子に電圧23Vを印加したところ、電流密度200mA/cm²の電流が流れ、輝度120cd/m²の青緑色ELが観察された。輝度は電流密度に比例していた。得られた素子を窒素ガス中で10日間保存したが有機膜の白濁等の変化は見られなかった。

【0029】実施例3

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に発光材料として4-(ベンゾキサゾール-2-イル)-4'-(5-メチルベンゾキサゾール-2-イル)スチルベンを80nmの厚みに蒸着し、その上に陰極としてマグネシウム・銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 4×10^{-6} Torr以下であった。この素子に電圧19Vを印加したところ、青緑色のEL発光が観察された。得られた素子を窒素ガス中で10日間保存したが有機膜の白濁等の変化は見られなかった。

【0030】比較例

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送材料として4, 4'-ビス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ピフェニルを50nm蒸着し、その上に発光材料として1, 1, 4, 4'-テトラフェニル-1, 3-ブタジエンを40nmの厚みで蒸着し、その上に陰極としてマグネシウム・銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 4×10^{-6} Torr以下であった。この素子は作製時から一部白濁しており、窒素ガス中で10日間放置すると全面が白濁した。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明において得られる有機EL素子は、青色系統の光の発光が可能で安定性が良好で長寿命であり、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置に好適に用いることができる。